

02.11.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

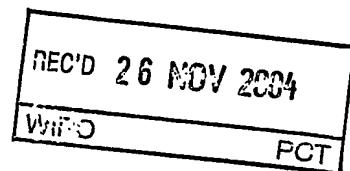
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年10月30日

出願番号
Application Number: 特願2003-369864
[ST. 10/C]: [JP2003-369864]

出願人
Applicant(s): 日産化学工業株式会社

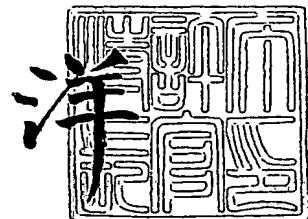


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月16日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 4607000
【提出日】 平成15年10月30日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 H05B 33/14
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 電子
 【氏名】 材料研究所内 山田 智久
 【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 電子
 【氏名】 材料研究所内 吉本 卓司
 【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 電子
 【氏名】 材料研究所内 小野 豪
【特許出願人】
 【識別番号】 000003986
 【氏名又は名称】 日産化学工業株式会社
 【代表者】 藤本 修一郎
 【電話番号】 047-465-1120
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005212
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

一対の電極間に、一層または複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、高分子主鎖が芳香環若しくは複素環を有するアミノ基で置換されたフルオレン誘導体の9位で連結された重合体を含有する層を少なくとも一層有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

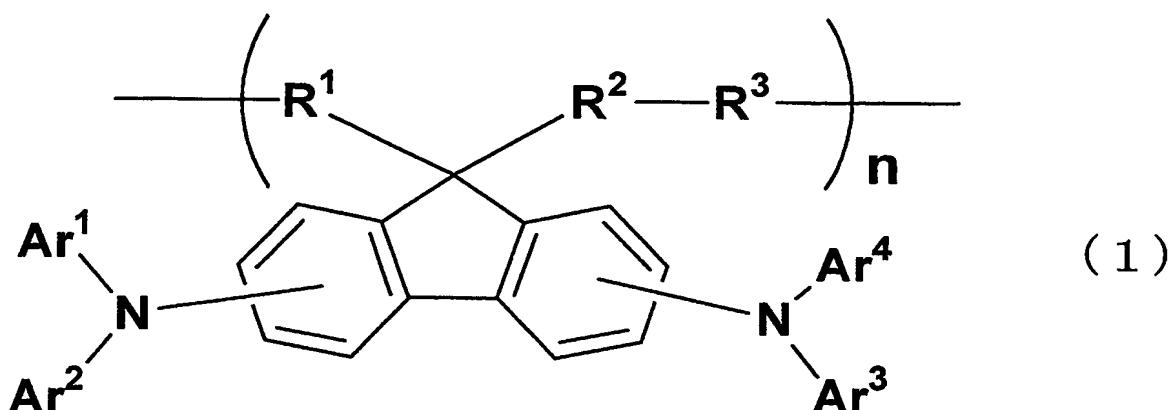
【請求項2】

前記重合体の平均分子量が1000～1000000であることを特徴とする請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】

前記重合体が下記の式(1)の構造であることを特徴とする請求項1ないし2のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化1】

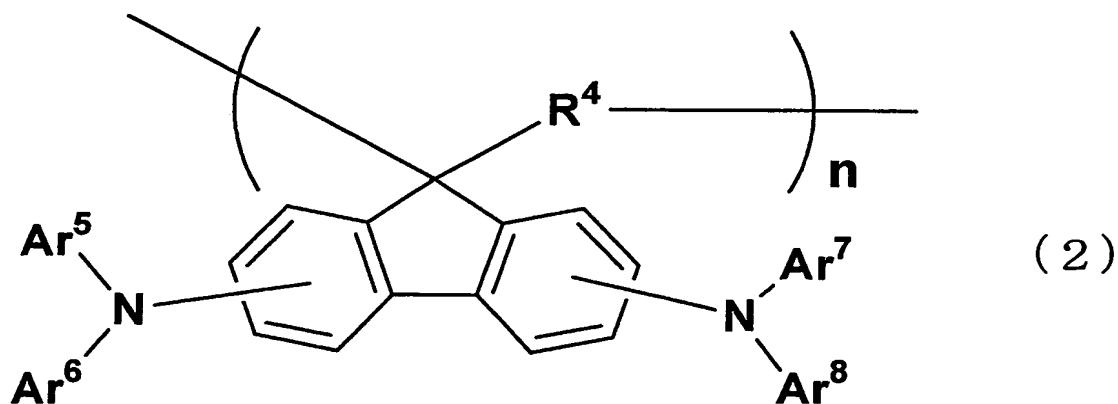


(式中、Ar¹、Ar²、Ar³、及びAr⁴は、同一でも各々異なっても良い置換若しくは無置換の芳香環又は複素環を示し、Ar¹とAr²及びAr³とAr⁴はそれぞれ結合し環を卷いていても良い。R¹及びR²は、置換基を有していても良い2価の有機基を示し、R³は、両端に酸素原子若しくは窒素原子を有する、置換基を有していても良い2価の有機基を示す。)

【請求項4】

前記重合体が下記の式(2)の構造であることを特徴とする請求項1ないし2のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化2】



(式中、Ar⁵、Ar⁶、Ar⁷、及びAr⁸は、同一でも各々異なっても良い置換若しくは無置換の芳香族環又は複素環基を示し、Ar¹とAr²及びAr³とAr⁴はそれぞれ結合し環を卷いていても良い。R⁴は、置換基を有していても良い2価の有機基を示す。)

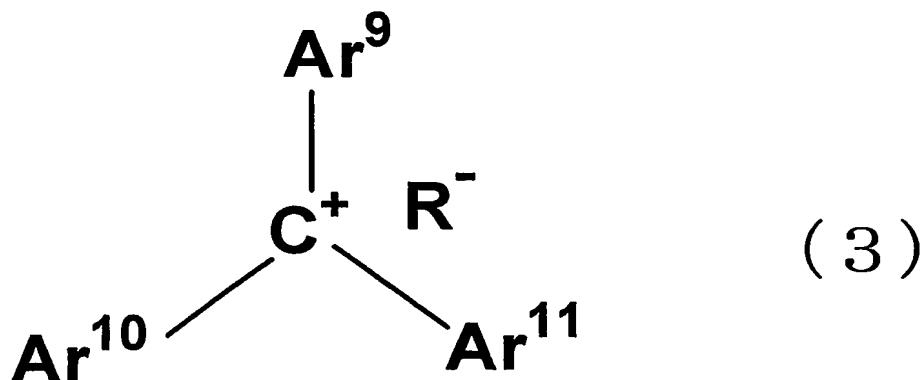
【請求項5】

さらに電子受容性化合物を含有することを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】

前記電子受容性化合物が、下記の式(3)で表わされる化合物を含有することを特徴とする請求項5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【化3】



(式中、 Ar^9 、 Ar^{10} 、及び Ar^{11} は、同一でも各々異なっても良い置換又は無置換の芳香族基を示し、 R^- はアニオン種を示す。)

【請求項7】

前記重合体を含有する層が正孔輸送層である請求項1ないし6のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】

前記重合体を含有する層が正孔注入層である請求項1ないし6のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項9】

前記重合体を含有する層が電子輸送層である請求項1ないし6のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項10】

前記重合体を含有する層が電子注入層である請求項1ないし6のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【書類名】明細書

【発明の名称】電荷輸送性材料、及び有機エレクトロルミネッセンス素子

【技術分野】

【0001】

本発明は、電荷輸送性材料として有用な新規アミン化合物、及びこれを用いた有機エレクトロルミネッセンス（以下有機ELと略す）素子に関する。

【背景技術】

【0002】

有機EL素子としては、例えば1987年イーストマンコダック社のTangらにより、10V以下の駆動電圧で $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 程度の特性を示す有機エレクトロルミネッセンス素子が報告された（例えば、非特許文献1参照）。

【0003】

Tangらは、素子の発光効率を高めるため、電極と有機化合物の最適化を行い、正孔輸送層として芳香族アミン系化合物、電子輸送性発光層として8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。

【0004】

正孔輸送性材料として、芳香族ジアミン誘導体（例えば、特許文献1、2および3参照）、芳香族アミン含有高分子等（例えば、特許文献4および5参照）が知られている。

具体例として、テトラフェニルビフェニルジアミン（TPD）、N-フェニルアルバゾール及び、4, 4' - [N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル（NPB）が挙げられる。

【0005】

しかしながら、これら材料は、ガラス転移温度が60℃～95℃であり、素子駆動時のジュール熱等により、結晶化してしまい、素子劣化を引き起こす原因となっている。したがって、高いガラス転移温度を有し、安定な材料が必要とされている。

【非特許文献1】アブライド・フィジックス・レターズ (App. Phys. Lett.) , 51卷, 913頁, 1987年

【特許文献1】特開平8-20771号公報

【特許文献2】特開平8-40995号公報

【特許文献3】特開平8-40997号公報

【特許文献4】特開平11-283750号公報

【特許文献5】特開2000-36390号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、優れた電荷輸送性及び高いガラス転移温度を有する新規な化合物、並びにその化合物を含有する有機EL素子を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は以下の〔1〕から〔6〕の発明に関する。

〔1〕 一対の電極間に、一層または複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、高分子主鎖が芳香環若しくは複素環を有するアミノ基で置換されたフルオレン誘導体の9位で連結された重合体を含有する層を少なくとも一層有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

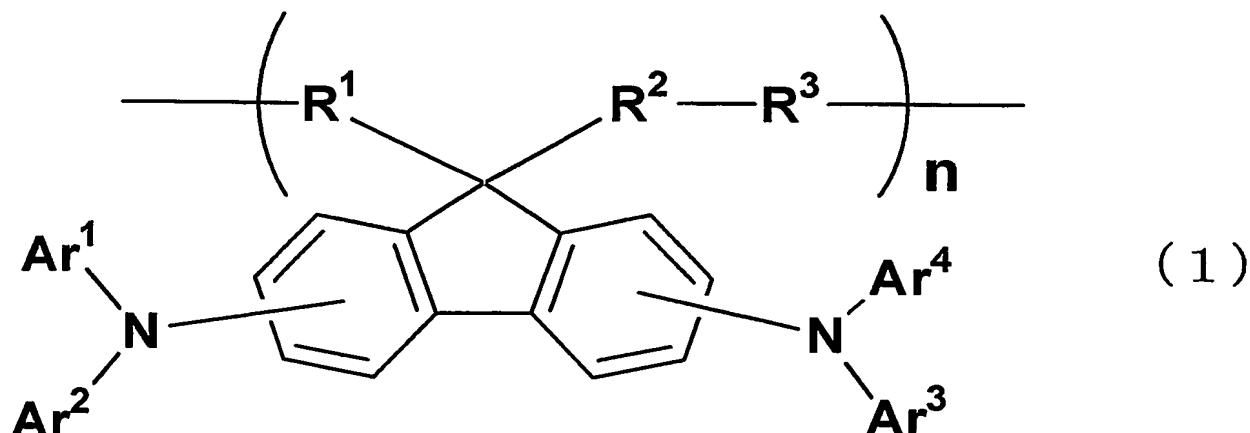
【0008】

〔2〕 前記重合体の平均分子量が1000～1000000であることを特徴とする請求項1記載の有機EL素子。

【0009】

〔3〕 前記重合体が下記の式(1)の構造であることを特徴とする前記〔1〕ないし〔2〕のいずれか1項に記載の有機EL素子。

【0010】
【化1】



【0011】

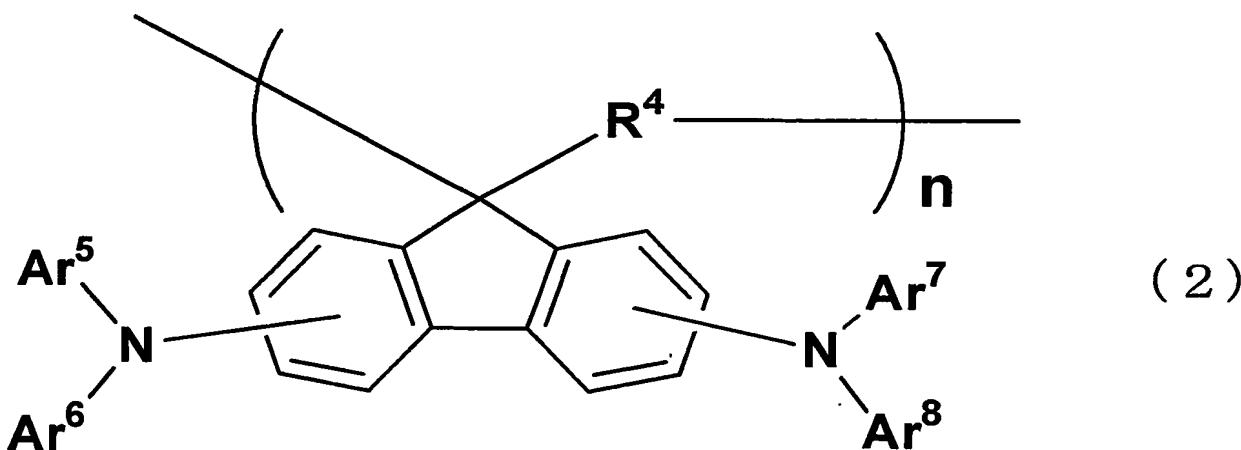
(式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、及び Ar^4 は、同一でも各々異なっても良い置換若しくは無置換の芳香環又は複素環を示し、 Ar^1 と Ar^2 及び Ar^3 と Ar^4 はそれぞれ結合し環を巻いていても良い。 R^1 及び R^2 は、置換基を有していても良い2価の有機基を示し、 R^3 は、両端に酸素原子若しくは窒素原子を有する、置換基を有していても良い2価の有機基を示す。)

【0012】

[4] 前記重合体が下記の式(2)の構造であることを特徴とする前記[1]ないし[2]のいずれか1項に記載の有機EL素子。

【0013】

【化2】



【0014】

(式中、 Ar^5 、 Ar^6 、 Ar^7 、及び Ar^8 は、同一でも各々異なっても良い置換若しくは無置換の芳香族環又は複素環基を示し、 Ar^1 と Ar^2 及び Ar^3 と Ar^4 はそれぞれ結合し環を巻いていても良い。 R^4 は、置換基を有していても良い2価の有機基を示す。)

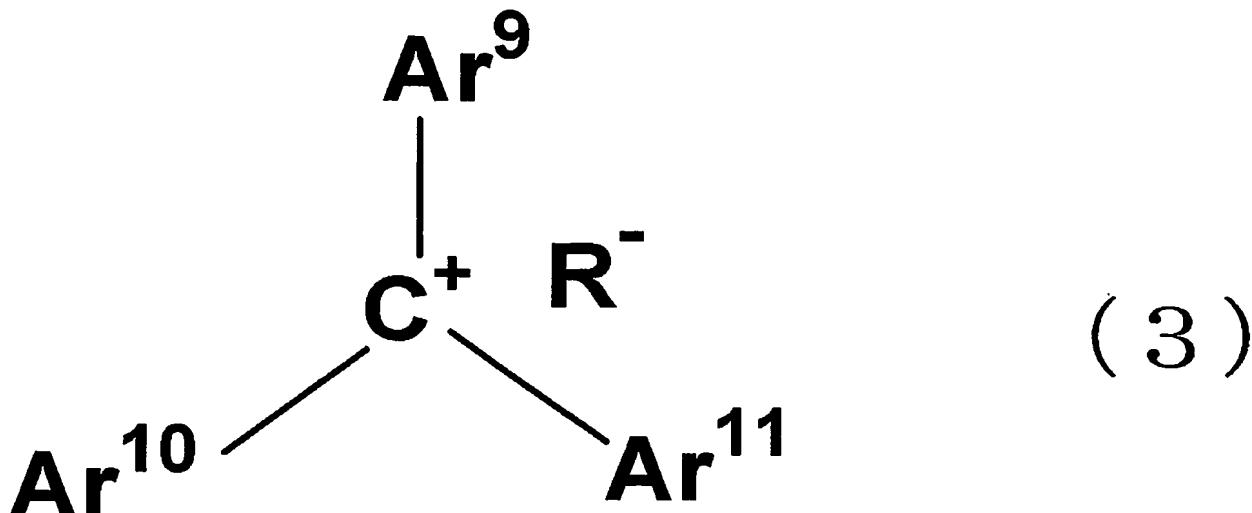
【0015】

[5] さらに電子受容性化合物を含有することを特徴とする前記[1]ないし[4]のいずれか1項に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【0016】

[6] 前記電子受容性化合物が、下記の式(3)で表わされる化合物を含有することを特徴とする前記[5]に記載の有機EL素子。

【0017】
【化3】



【0018】

(式中、Ar⁹、Ar¹⁰、及びAr¹¹は、同一でも各々異なっても良い置換又は無置換の芳香族基を示し、R⁻はアニオン種を示す。)

【0019】

[7] 前記重合体を含有する層が正孔輸送層である前記〔1〕ないし〔6〕のいずれか1項に記載の有機EL素子。

【0020】

[8] 前記重合体を含有する層が正孔注入層である前記〔1〕ないし〔6〕のいずれか1項に記載の有機EL素子。

【0021】

[9] 前記重合体を含有する層が電子輸送層である前記〔1〕ないし〔6〕のいずれか1項に記載の有機EL素子。

【0022】

[10] 前記重合体を含有する層が電子注入層である前記〔1〕ないし〔6〕のいずれか1項に記載の有機EL素子。

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、低電圧化、高輝度化、超寿命化及び無欠陥化を図ることのできる有機エレクトロルミネッセンス素子が容易に得られる。本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、例えば表示機器などのディスプレイなどとして好適に用いられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

本発明は、高分子主鎖が芳香環若しくは複素環を有するアミノ基で置換されたフルオレン誘導体の9位で連結された重合体に関するものである。

本発明において、当該重合体を含有する層を少なくとも一層有する層とは、電荷輸送層であり、例えば、電子注入層、電子輸送層、正孔輸送層及び正孔注入層であり、また、当該重合体を含有することを特徴とする有機EL素子用の電荷輸送性材料とは、前記の各層を形成する材料であり、具体的には電子注入材料、電子輸送性材料、正孔輸送性材料及び正孔注入材料として用いられる。好ましくは正孔輸送性材料及び正孔注入材料として用いられる。

【0025】

以下に図面1～3を参照して本発明の有機EL素子の実施の形態を詳細に説明する。

【0026】

但し、本発明で記載した素子構造の模式図は一例であり、これらに限定されるものではない。

【0027】

図1、2または3は本発明の有機EL素子の実施の形態を示す模式的な図である。1は陰極、2は発光層、3は正孔輸送層、4は陽極、5は基板、6は正孔注入層、7は電子注入層を各々表す。

【0028】

一対の電極の間に挟み込まれた有機化合物層の構成は図に示したように発光層と電荷輸送層で構成されている。この電荷輸送層には当該重合体を有する化合物が少なくとも一層に含有されていることが必要である。

【0029】

本発明における式(1)で表される構造を有する化合物を電荷輸送層として用いることで、発光層へ電子、正孔注入効率が向上し、低電圧で有機EL素子を発光させることが出来る。

【0030】

好ましくは、当該重合体を正孔輸送層3として用いることで、発光層2へ正孔注入効率が向上し、低電圧で有機エレクトロルミネッセンス素子を発光させることが出来、或いは、当該重合体を図2、3に示す正孔輸送層3と正孔注入層6の2層へ、又は正孔輸送層3または正孔注入層6のどちらかに用いることで、発光層2へ正孔注入効率が向上し、低電圧で有機エレクトロルミネッセンス素子を発光させることが出来る。

【0031】

当該重合体の平均分子量は、1000～100000が好ましい。
また、当該重合体の多くは、100℃以上のガラス転移温度を有し、有機EL素子の耐熱性が大きく改善される。本発明で用いる当該重合体のガラス転移温度は、特に120℃以上であることが望ましい。

さらに、当該重合体は、単一の繰り返し単位のみで構成される重合体であっても良いが、ガラス転移温度、他のEL特性の改善のために、他の繰り返し単位を含む共重合体であっても良い。また、2種以上の当該重合体を混合しても良い。

【0032】

また、当該重合体は、前記式(1)で表される構造が好ましい。
前記式(1)において、Ar¹、Ar²、Ar³、及びAr⁴は、特に限定されないが、フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ピリジル基、トリアジル基、ピラジル基、キノキサリル基、チエニル基、ビフェニル基等であり、これらは置換基を有していてもよい。置換基としては特に制限はないが、ハロゲン原子、メチル基、エチル基等の炭素数1～6のアルキル基、ビニル基等のアルケニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の炭素数1～6のアルコキシカルボニル基、メトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのアリールオキシ基、ジエチルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基等のジアルキルアミノ基が挙げられる。

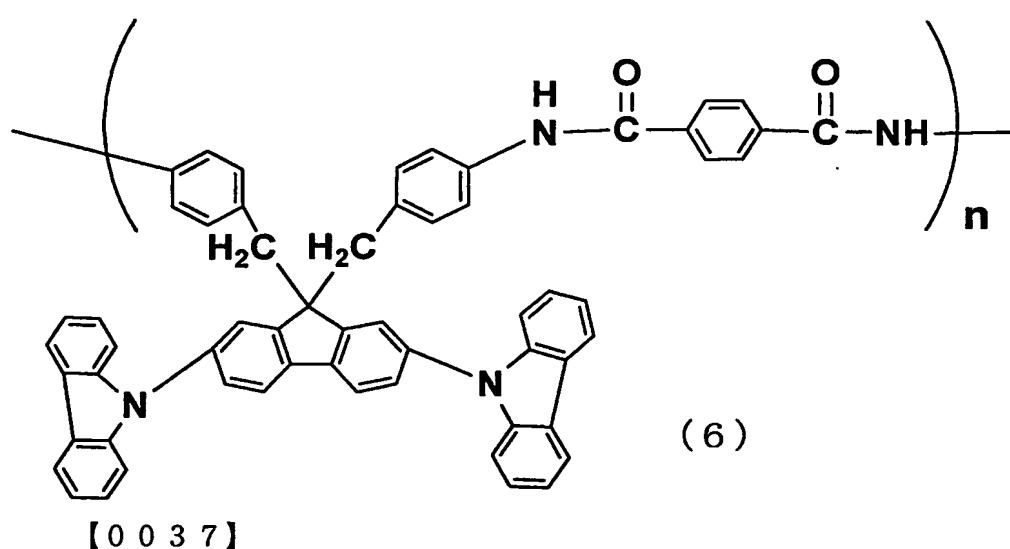
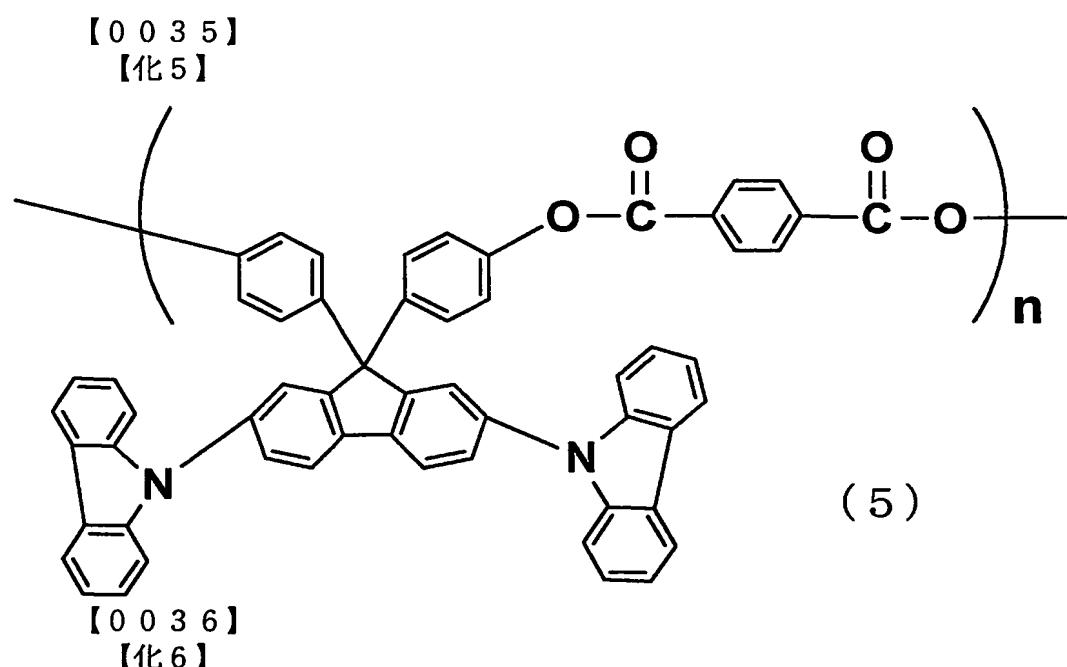
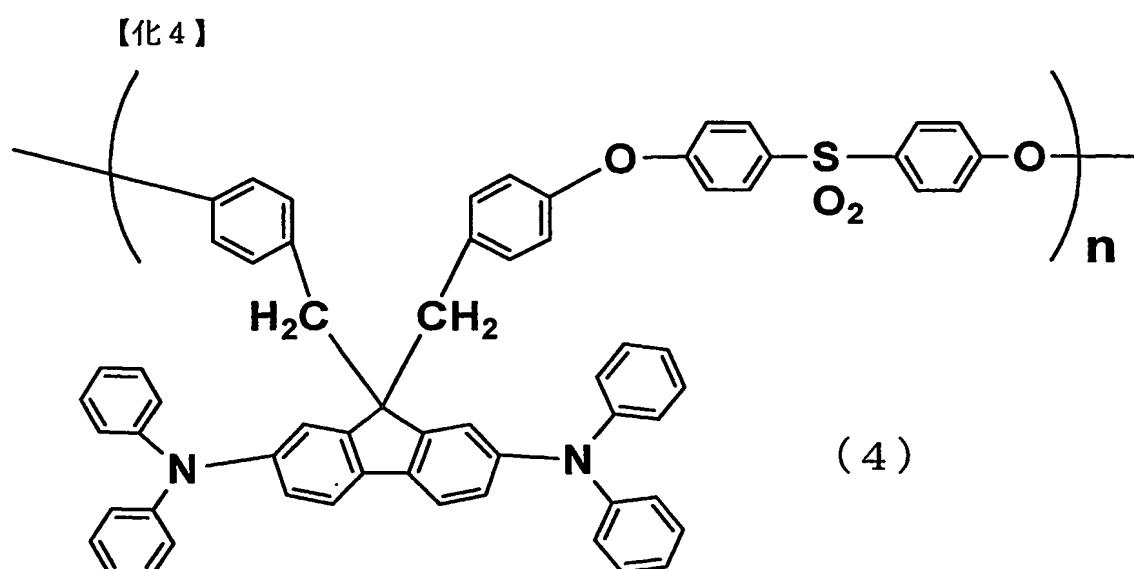
R¹及びR²は、特に限定されないが、2価の、ベンゼン、アルカン、アラルカン等が挙げられる。

【0033】

R³は、両端に酸素原子若しくは窒素原子を有する2価の有機基であれば特に限定されないが、両端が、アルコキシ基、フェノキシ基、エステル基、アミド基、イミド基である2価の有機基が挙げられる。

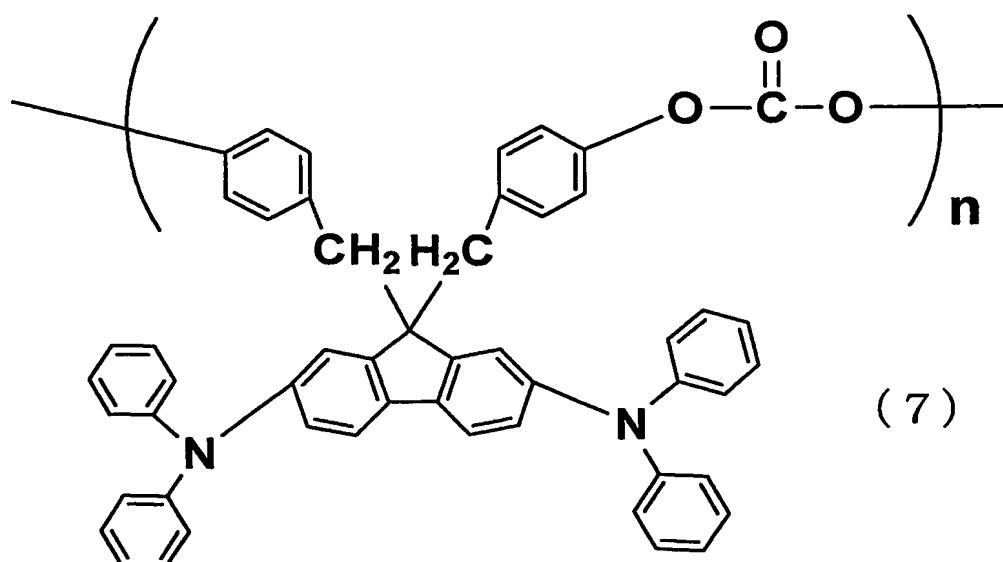
前記式(1)の具体例として式(4)～(9)を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0034】

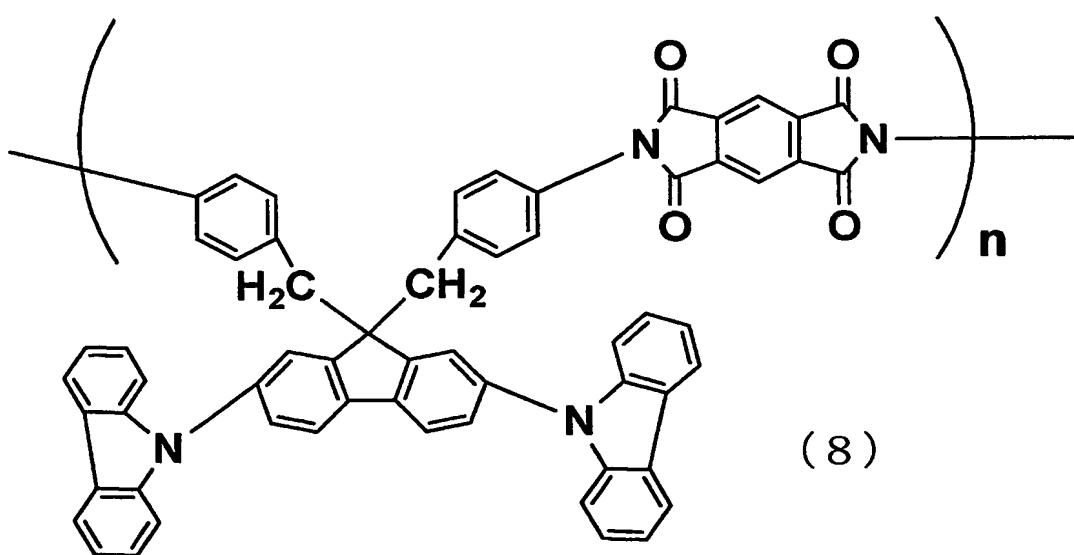


【0037】

【化7】



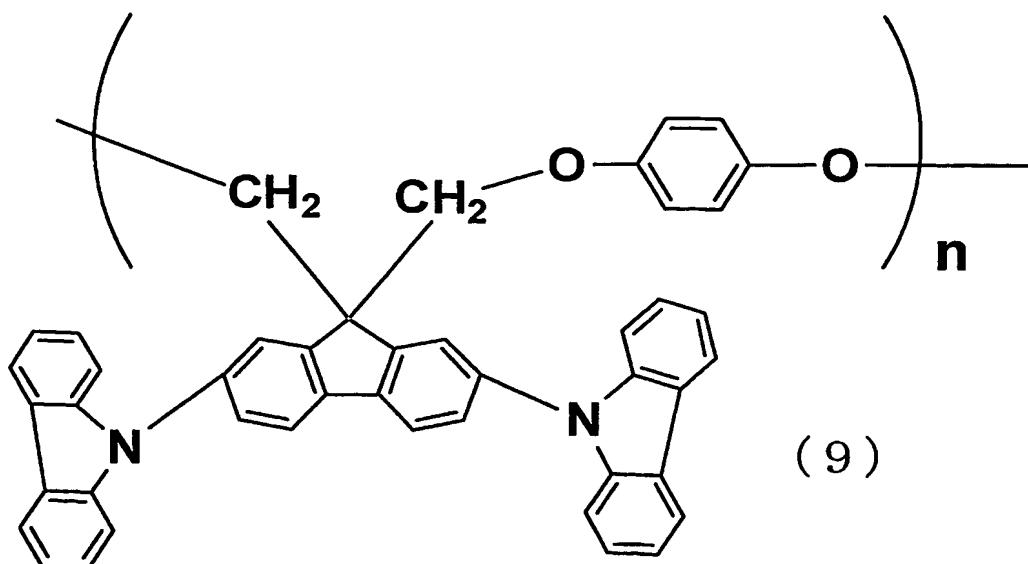
(7)

【0038】
【化8】

(8)

【0039】

【化9】

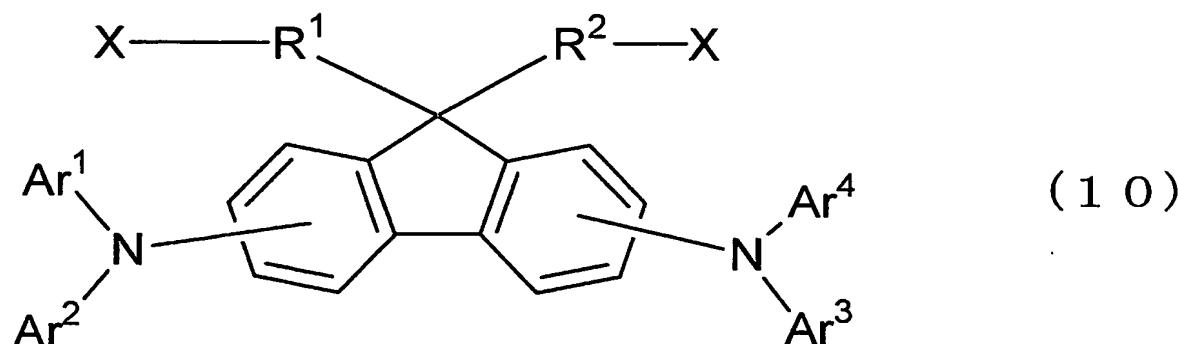


【0040】

前記式(1)で表される重合体は、下記の式(10)で表されるモノマーから合成できる。

【0041】

【化10】



【0042】

(式中、 Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , 及び Ar^4 は、同一でも各々異なっても良い置換若しくは無置換の芳香環又は複素環を示し、 Ar^1 と Ar^2 及び Ar^3 と Ar^4 はそれぞれ結合し環を巻いていても良い。 R^1 及び R^2 は、置換基を有していても良い2価の有機基を示し、Xは、水酸基又はアミノ基を示す。)

ここで、 Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^4 , R^1 及び R^2 の置換基の具体例は、先に述べたものが挙げられる。

【0043】

前記式(1)で表される重合体は、例えば、式(10)のモノマーと有機ハロゲン化合物を反応させることにより合成できる。

【0044】

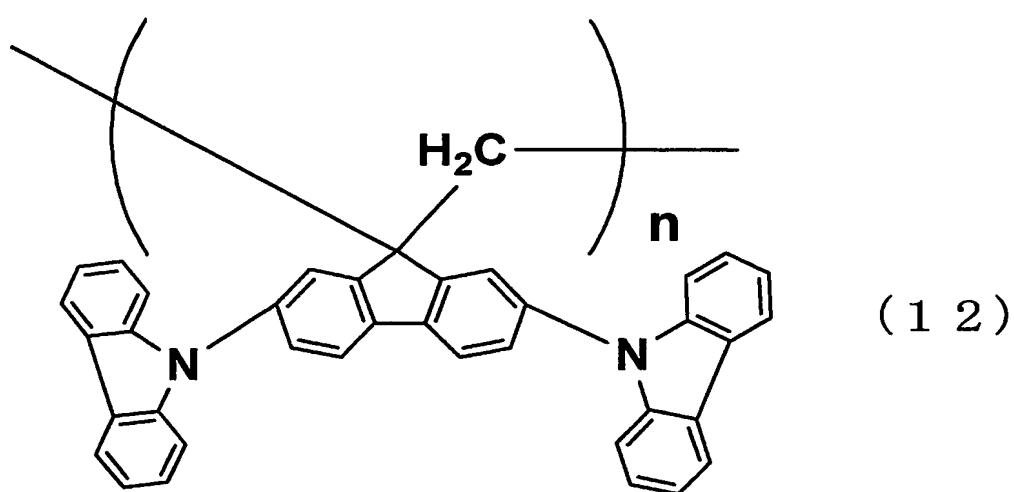
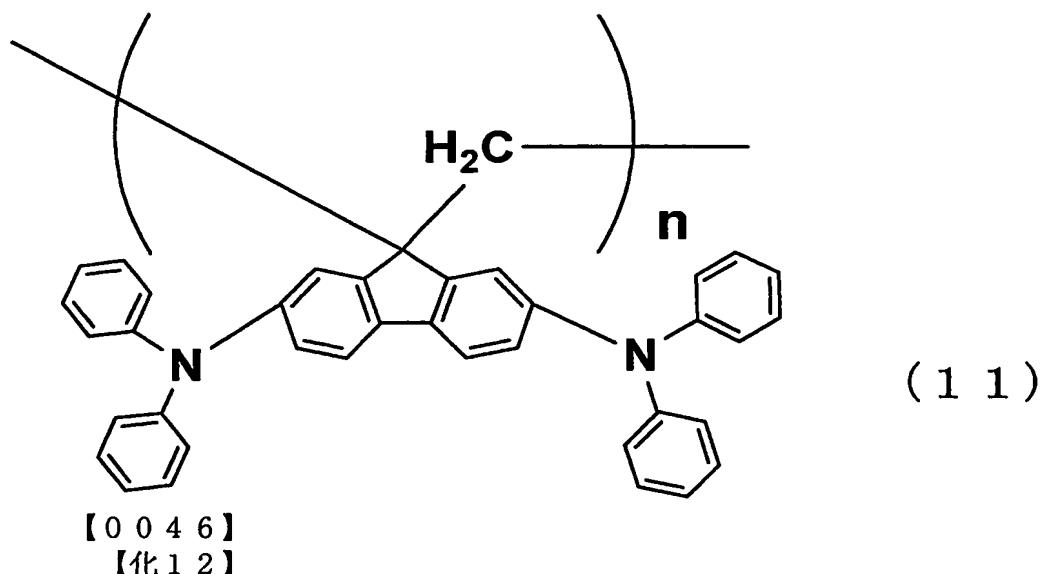
また、当該重合体は、前記式(2)で表される構造が好ましい。

ここで、 Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 及び Ar^4 の置換基の具体例は、先に述べたものが挙げられる。 R^2 は、特に限定されないが、2価のアルカン等が挙げられる。

前記式(2)の具体例として式(11)～(12)を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

【0045】

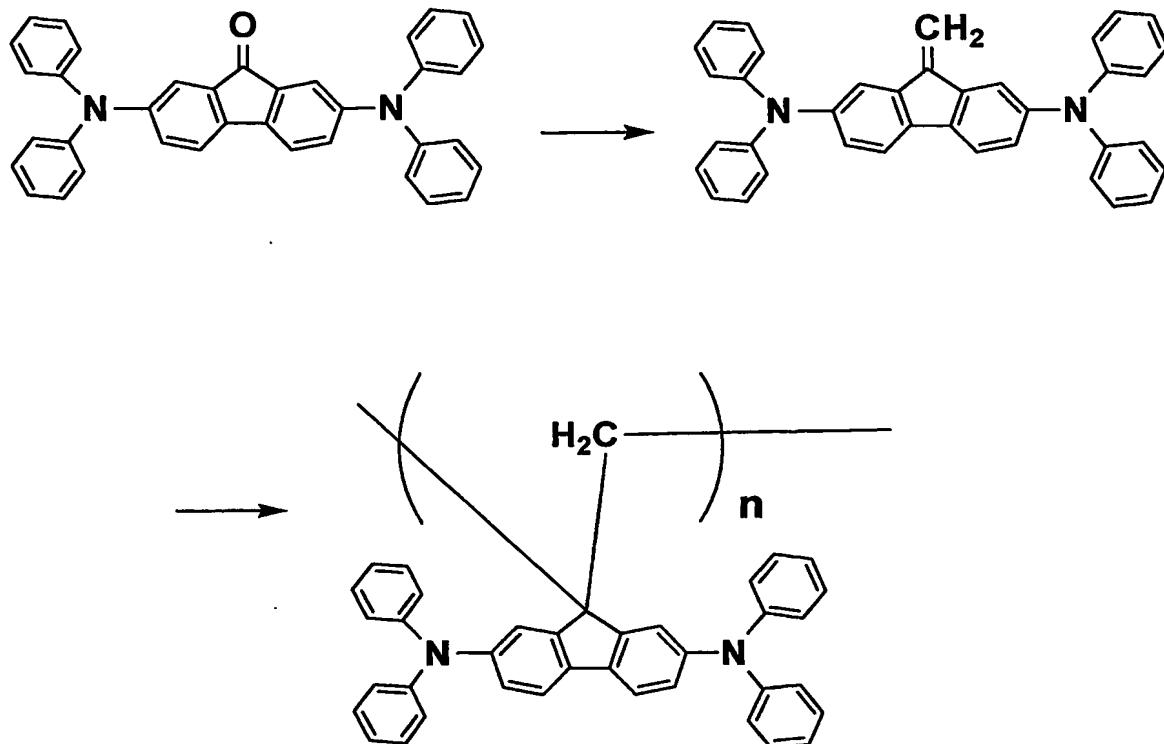
【化11】



前記式（2）で表される重合体は、例えば、以下の原料及び反応式に従って合成することができる。

【0047】

【化13】



【0048】

当該重合体と組み合わせる電子受容性化合物としては、当該重合体と電荷移動するものであれば、特に限定されないが、前記式(3)で表される化合物が好ましい。

前記式(3)で表される化合物は、単独または二種類以上併用しても良い。

【0049】

前記式(3)の化合物は、Ar¹～Ar³は置換基を有していてもよい芳香族基を示す。芳香族基としては、フェニル基、ビフェニル基、トリフェニル基、テトラフェニル基、3-ニトロフェニル基、4-メチルチオフェニル基、3, 5-ジシアノフェニル基、o-, m-及びp-トリル基、キシリル基、o-, m-及びp-クメニル基等がある。

【0050】

式(3)のカルベニウムカチオンと対をなす、R⁻で示されるアニオン種としては、SbX₆⁻、PX₆⁻、TaX₆⁻、ClO₄⁻、ReO₄⁻、BX₄⁻、AsX₆⁻及びAlX₆⁻が挙げられる。これらアニオン種の中で、好ましいのはSbX₆⁻である(Xはハロゲン原子を表す。)。ハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子が挙げられ、好ましくはフッ素原子又は塩素原子である。

【0051】

この前記式(3)で表される化合物を溶媒に溶かし、溶媒に溶解した塗布液を、基板上または他の層上に塗布して乾燥させる溶液塗布法によって形成することができる。塗布法としては、スピンドル法、印刷法などが挙げられる。

【0052】

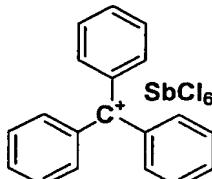
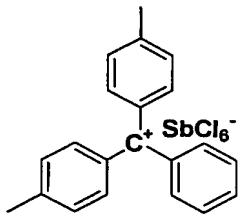
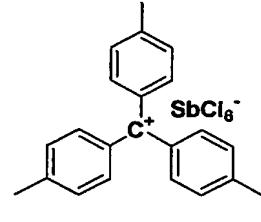
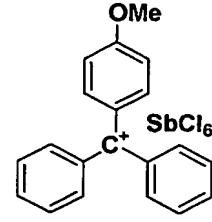
この溶媒としては、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエチレン、2塩化エチレン、テトラクロロエタン、クロルベンゼンなどのハロゲン系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、ジメチルフォルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド(DMAc)、ジメチルスルホキシド(DMSO)等の非プロトン性極性溶媒、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル等のアルコキシアルコール等の極性溶媒が用いられる。

【0053】

以下に式（3）で表される化合物の具体例を表1～5に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

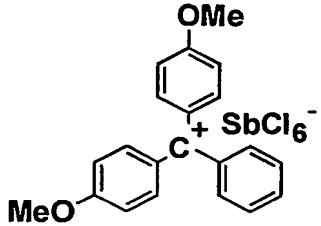
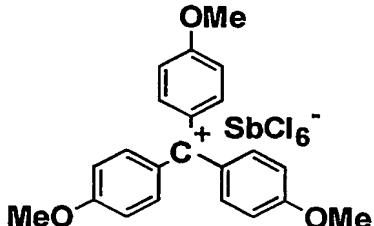
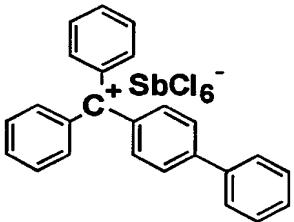
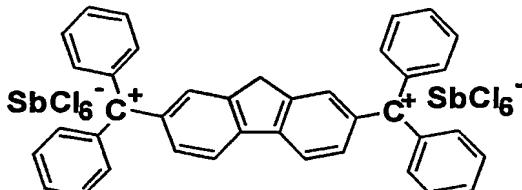
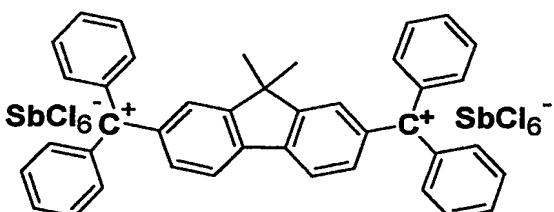
【0054】

【表1】

化合物番号	化学構造
A-1	
A-2	
A-3	
A-4	
A-5	

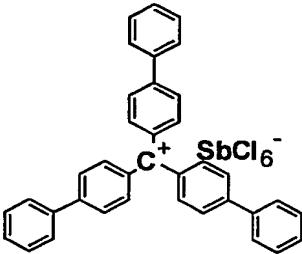
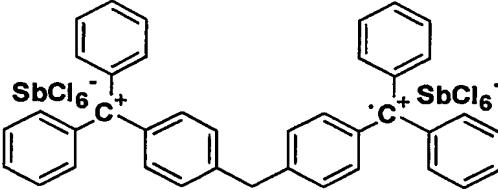
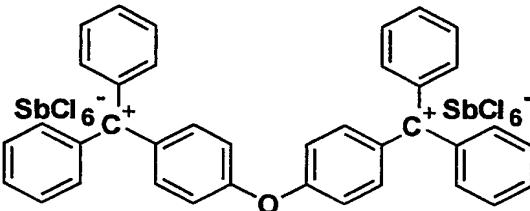
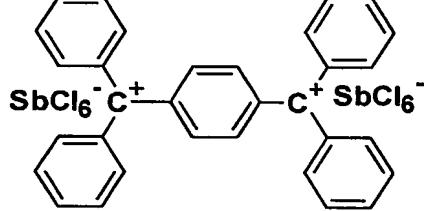
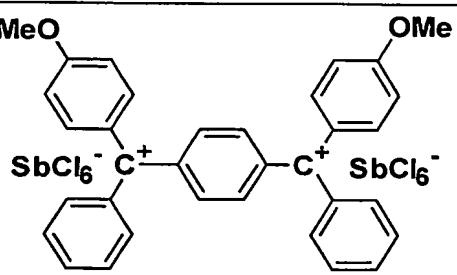
【0055】

【表2】

化合物番号	化学構造
A-6	
A-7	
A-8	
A-9	
A-10	

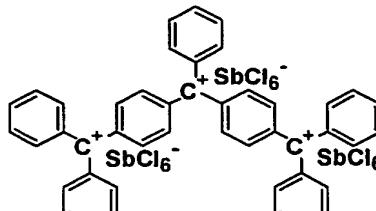
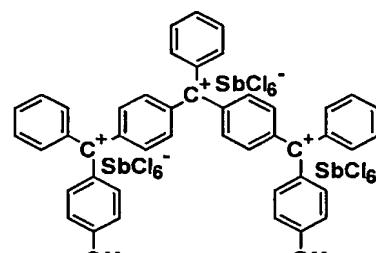
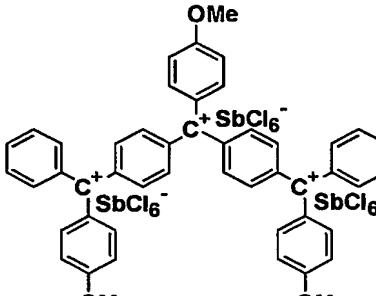
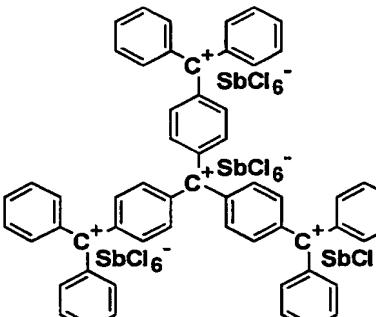
【0056】

【表3】

化合物番号	化学構造
A-1 1	
A-1 2	
A-1 3	
A-1 4	
A-1 5	

【0057】

【表4】

化合物番号	化学構造
A-16	
A-17	
A-18	
A-19	

【0058】

【表5】

化合物番号	化学構造
A-20	
A-21	
A-22	
A-23	
A-24	
A-25	

【0059】

陽極4は、通常、表面抵抗1~50Ω/□、可視光線透過率80%以上の透明電極を用いる。例えばインジウム-スズ-酸化物(ITO)や酸化亜鉛アルミニウムの非晶質または微結晶透明電極膜、または低抵抗化のため10nm程度の厚さの銀、クロム、銅、または銀と銅の合金をITO、酸化チタン、酸化錫等の非晶質または微結晶透明電極膜で挟んだ構造の膜を真空蒸着やスパッタリング法等でガラスやプラスチックフィルム等の透明絶縁性の基板1上に形成した透明電極として用いることが望ましい。その他、金やプラチナを薄く蒸着した半透明電極やポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等の高分子を被膜した半透明電極とも用いることができる。

【0060】

発光層2としては、芳香族アミンからなる化合物、レーザー色素誘導体であるクマリン系化合物、ペリレン誘導体、アントラセン誘導体、ルブレン誘導体、トリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム金属錯体等が挙げられる。

陰極1としては、仕事関数の小さい金属、合金、電気導電性化合物及びこれらの混合物からなる。例えば、Na、K、Mg、Li、Inなどが挙げられる。陰極電極は、真空蒸着法、スパッタリング法などのより形成される。

【実施例】

【0061】

次に、本発明を比較実験、比較例、実施例について説明するが、以下の実施例の記載に限定されるものでない。

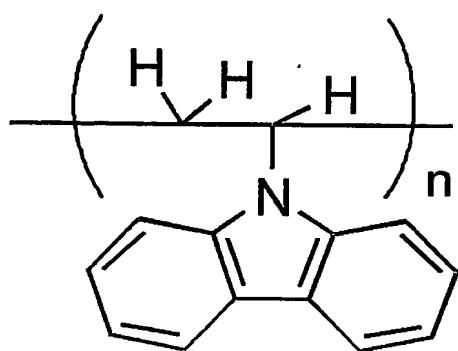
【0062】

比較例1

正孔輸送層3として下記式で表されるポリビニルカルバゾール（関東化学社品）をITOガラス基板上へ以下の条件でスピンドルコートにより塗布した。

【0063】

【化14】



【0064】

(スピンドルコート条件)

溶媒；クロロホルム

濃度；0.01 g/ml

スピナー回転数；3100 rpm

スピンドルコート時間；5 sec

【0065】

次に、正孔輸送性層の上に、発光層材料として市販のトリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム（Alq3）（昇華精製品）を用いた。真空蒸着装置の真空度は 8×10^{-4} Pa以下に保ち、発光材料の蒸着速度0.3 nm/Sで50 nmの厚さに成膜した。

【0066】

【化15】



A l q 3

【0067】

更に、電子注入層としてリチウムフロライド（LiF）を用いた。真空蒸着装置の真圧度は 8×10^{-4} Pa 以下に保ち、電子注入材料の蒸着速度 0.01 nm/S で 0.5 nm の厚さに成膜した。最後に陰極電極としてアルミニウムを用いた。真空蒸着装置の真圧度は 8×10^{-4} Pa 以下に保ち、アルミニウムを蒸着速度 0.2 nm/S で 100 nm 成膜し素子を作製した。この素子特性を表6に示す。

【0068】

実施例1

正孔輸送層3として前記式(4)で表される重合体をITOガラス基板上へ以下の条件でスピニコートにより塗布した。

【0069】

(スピニコート条件)

溶媒；クロロホルム

濃度；0.01 g/ml

スピナー回転数；3100 rpm

スピニコート時間；5 sec

【0070】

塗布後、比較例1と同様な方法で正孔輸送層、発光層、電子注入層及び陰極を成膜し有機エレクトロルミネッセンス素子を作製した。その素子特性を表6に示す。

【0071】

【表6】

	発光開始電圧 (V)	100 cd/m ² での電圧 (V)	500 cd/m ² での電圧 (V)
比較例1	10.5	16	17
実施例1	6.5	11	12

【図面の簡単な説明】

【0072】

【図1】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の実施の形態の一例を示す模式的な断面図である。

【0073】

【図2】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の実施の形態の他の例を示す模式的な断面図である。

【0074】

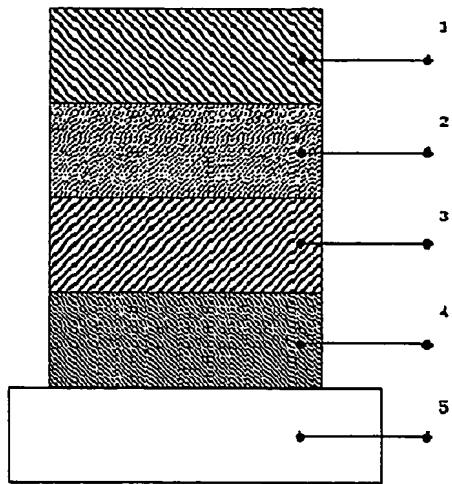
【図3】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の実施の形態の別の例を示す模式的な断面図である。

【符号の説明】

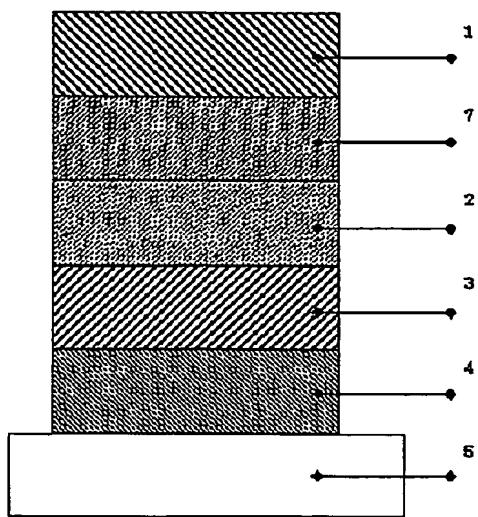
【0075】

- 1 陰極
- 2 発光層
- 3 正孔輸送層
- 4 陽極
- 5 基板
- 6 正孔注入層
- 7 電子注入層

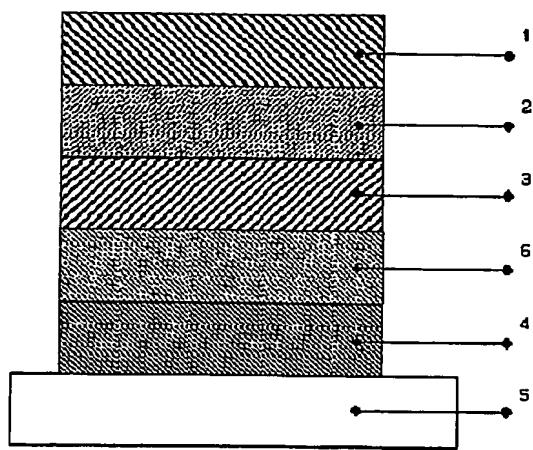
【書類名】 図面
【図 1】



【図2】



【図3】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 本発明は長寿命化に重要な低電圧駆動化、高輝度化の問題点を解決できる優れた有機エレクトロルミネッセンス素子及びその材料の提供。

【解決手段】 一対の電極間に、一層または複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、高分子主鎖が芳香環若しくは複素環を有するアミノ基で置換されたフルオレン誘導体の9位で連結された重合体を含有する層を少なくとも一層有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子による。

【選択図】 なし

特願 2003-369864

出願人履歴情報

識別番号

[000003986]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1990年 8月29日

新規登録

東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

日産化学工業株式会社